Лекция 19. ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

1. Диффузия газов.
2. Внутреннее трение. Вязкость газов.
3. Теплопроводность газов.

1. Диффузия газов

Диффузия – это распределение молекул приме-си в газе от источника.

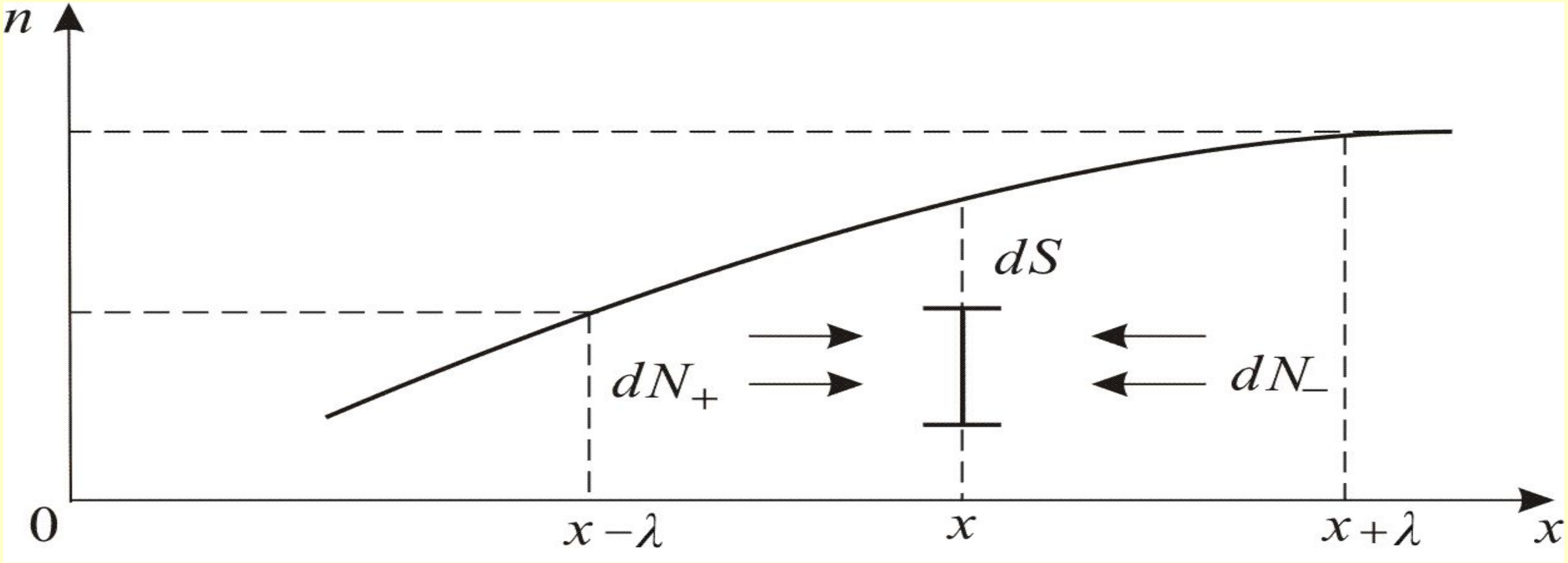

Рис. 20.5

Попытаемся получить уравнение диффузии, исходя из молекулярно-кинетических представлений. Чтобы упростить задачу, будем считать, что молекулы обеих компонент мало отличаются по массе ($m_1 \approx m_2 \approx m$) и имеют практически одинаковые эффективные сечения ($\sigma_1 \approx \sigma_2 \approx \sigma$). В этом случае молекулам обеих компонент можно приписывать одинаковую среднюю скорость теплового движения $<v>$, а среднюю длину свободного пробега вычислить по формуле

$$\langle\lambda\rangle = \frac{1}{S_{\text{эфф}} n\sqrt{2}},$$

где $n_1 = n_2 + n_3$.

Легко сообразить, что процесс диффузии в газах будет протекать тем интенсивнее, чем быстрее движутся молекулы (чем больше $<v>$) а также чем реже сталкиваются они друг с другом (т.е. чем больше длина свободного пробега λ). Следовательно, можно ожидать, что коэффициент диффузии D должен быть пропорциональным произведению $<v>\lambda$.

Решаем одномерную задачу. Пусть в газе присутствует примесь с концентрацией n в точке с координатой x. Концентрация примеси зависит от координаты x (рис. 20.5).

$$\operatorname{grad} n = \frac{dn}{dx}\mathbf{i} + \frac{dn}{dy}\mathbf{j} + \frac{dn}{dz}\mathbf{k} \qquad (20.10)$$

– в общем случае. Так как у нас одномерная задача, то

$$\operatorname{grad} \; n = \frac{dn}{dx}$$

При наличии grad$n$, хаотическое движение будет более направленным – стремиться выровняться по концентрации и возникнет поток молекул примеси, направленных от мест с большей концентрацией к местам с меньшей концентрацией. Найдём этот поток.

Приступим к вычислениям. Допустим, что изменение концентрации первой компоненты вдоль оси x описывается функцией $n_1 = n_1(x)$. Обозначим число молекул первой компоненты, пролетающих за одну секунду через площадку S в направлении оси x, через N_+ ; то же число для направления, противоположного оси x, через N_- . Разность этих чисел даст поток молекул первой компоненты через поверхность S:

$$N = N_- - N_+ \tag{20.11}$$

Будем исходить из упрощенного представления, согласно которому молекулы движутся вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений, совпадающих с осями x, y, z (оси y и z параллельны площадке S). В этом случае число молекул через единичную площадку, равно $\frac{1}{6}n\langle\upsilon\rangle$. Следовательно, числа N_+ и N_- можно

представить в виде

$$N_- = \frac{1}{6} n_1^{'} \langle \upsilon \rangle S \qquad N_+ = \frac{1}{6} n_1^{''} \langle \upsilon \rangle S \qquad (20.12)$$

где $n_1^{'}$ - «эффективная» концентрация молекул первой компоненты слева от площадки, $n_1^{''}$ - «эффективная» концентрация молекул первой компоненты справа от площадки.

Через поверхность *S*, будут пролетать молекулы, претерпевшие последнее соударение на различных расстояниях от *S*. Однако в среднем последнее соударение происходит на расстоянии от *S*, равном средней длине свободного пробега λ. Поэтому в качестве $n_1^{'}$ разумно взять значение $n_1(x-\lambda)$, а в качестве $n_2^{''}$ – значение $n_1(x+\lambda)$. Тогда с учетом (20.11)

$$N_1 = \frac{1}{6} \langle \upsilon \rangle S [n_1(x-\lambda) - n_2(x+\lambda)] \qquad (20.13)$$

Пусть в плоскости с координатой x находится единичная площадка S перпендикулярная оси x. Подсчитаем число молекул, проходящих через площадку в направлении слева направо (N_+) и справа налево (N_-) – за время t (рис. 20.5).

Поскольку λ очень мала, разность значений функций $n_1(x)$, стоящую в квадратных скобках, можно представить в виде

$$n_1(x-\lambda)-n_2(x+\lambda)=-\frac{\mathbf{d}n_1}{\mathbf{d}x}2\lambda \quad (20.14)$$

Подставив это в выражение (20.13), получим, что

$$N_1=-\left(\frac{1}{3}\langle\upsilon\rangle\lambda\right)\frac{\mathbf{d}n_1}{\mathbf{d}x}S \quad (20.15)$$

Комментарий. Формула 20.14 справедлива при условии, что изменение n_1 на длине свободного пробега много меньше самого n_1 ($\frac{\mathbf{d}n_1}{\mathbf{d}x}\lambda << n_1$).

Сравнение выражения (20.15) с формулой (20.1) показывает, что исходя из молекулярно-кинетических представлений, удается не только прийти к правильной зависимости N_1 от dn_1/dx, но и получить выражение для коэффициента диффузии D.

$$D = \left(\frac{1}{3} \langle \upsilon \rangle \lambda \right) \qquad (20.16)$$

Отметим, что, как мы и предполагали, коэффициент диффузии оказывается пропорциональным произведению $<v>\lambda$.

Более строгий расчет приводит к такой же формуле, но с несколько отличным числовым коэффициентом.

$$N = -D\frac{dn}{dx}, \qquad (20.17)$$

или в общем случае (в трёхмерной системе)

$$N = -D \,\mathrm{grad}\, n \qquad (20.18)$$

Уравнение Фика. Поток, направленный в сторону уменьшения концентрации численно равен потоку через единицу площади в единицу времени при grad $n = 1$.

$$[D] = \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$$

Содержание

Вывод, приведший нас к формуле (20.15), в равной степени применим к обеим компонентам смеси. Следовательно, коэффициент диффузии имеет для обеих компонент одинаковое значение.

Исследуем полученное нами выражение для коэффициента диффузии. Подставим в формулу (20.16) выражение для $\langle v \rangle$ и λ, получим, что

$$D \propto \frac{1}{n\sigma}\sqrt{\frac{T}{m}}. \tag{20.19}$$

Из (20.19) вытекает, что коэффициент диффузии обратно пропорционален числу молекул в единице объёма, а, следовательно, и давлению

$$D \propto \frac{1}{p}.$$

При повышении температуры D растет приблизительно как $\sqrt{T}$.

Лекция окончена!

2. Внутреннее трение. Вязкость газов

Рассмотрим ещё одну систему координат (рис. 20.6) υ от x. Пусть в покоящемся газе вверх, перпендикулярно оси x, движется пластинка со скоростью υ_0, причём $\upsilon_0 << \upsilon_{\text{Т}}$ ($\upsilon_{\text{Т}}$ – скорость теплового движения молекул). Пластинка увлекает за собой прилегающий слой газа, тот слой – соседний и так далее. Весь газ делится как бы на тончайшие слои, скользящие вверх тем медленнее, чем дальше они от пластинки. Раз слои газа движутся с разными скоростями, возникает трение. Какова же здесь природа трения? Ведь силы притяжения в газе малы!

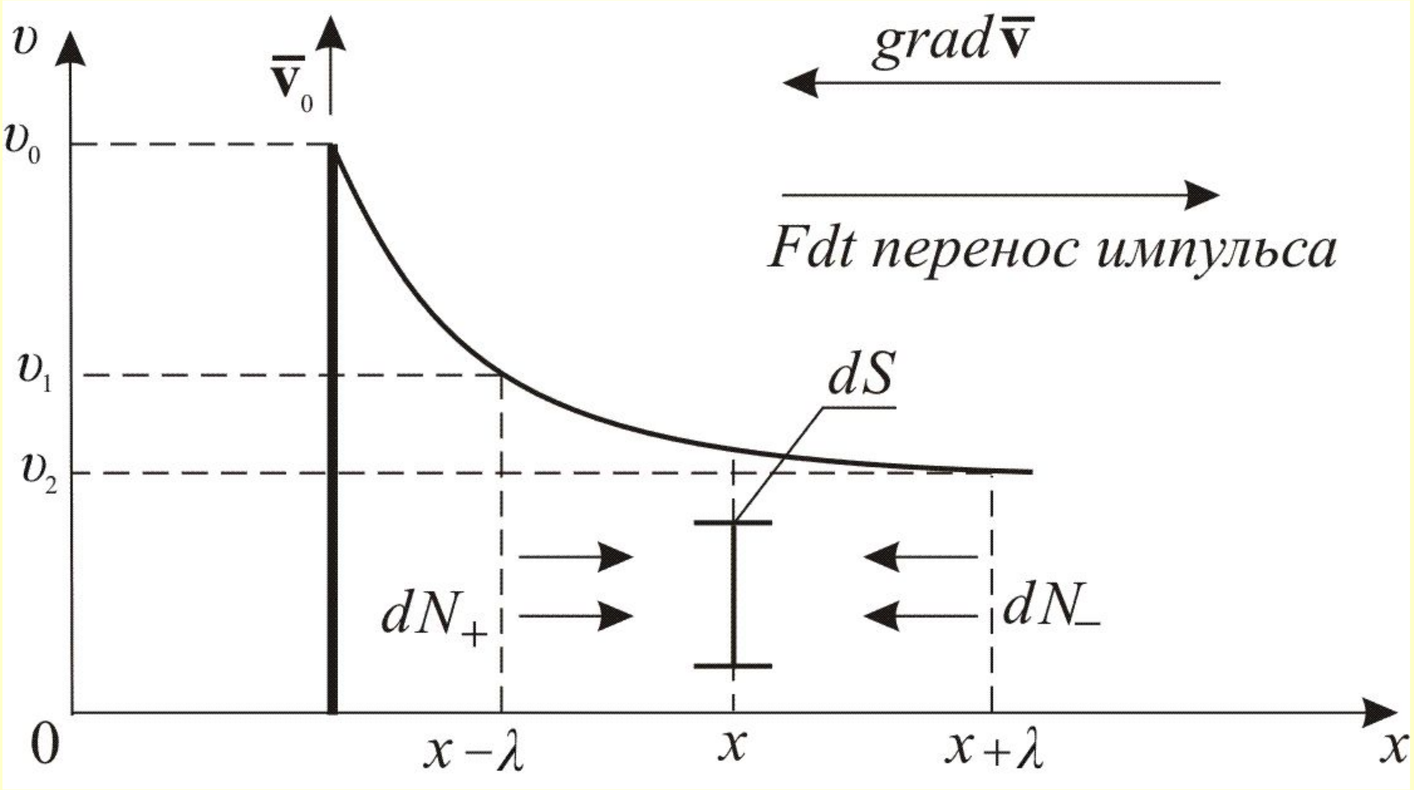

Рис. 20.6

Например, в твёрдых телах силы трения имеют электромагнитную природу. Каждая молекула газа в слое принимает участие в двух движениях: тепловом и направленном.

Но так как направление теплового движения хаотически меняется, то в среднем вектор тепловой скорости равен нулю. При направленном движении вся совокупность молекул будет дрейфовать с постоянной скоростью v. Таким образом средний импульс отдельной молекулы в слое определяется только дрейфовой скоростью v: $p_0=m_0v$. Но так как молекулы участвуют в тепловом движении, они будут переходить из слоя в слой. При этом они будут переносить с собой добавочный импульс, который будет определяться молекулами того слоя, куда перешла молекула. Перемешивание молекул разных слоёв приводит к выравниванию дрейфовых скоростей разных слоёв, что и проявляется макроскопически как действие сил трения между слоями.

Вернёмся к рис. 20.6 и рассмотрим элементарную площадку dS перпендикулярно оси x. Через эту площадку за время dt влево и вправо переходят потоки молекул. Как мы уже говорили

$$N = \frac{1}{6} n \langle \upsilon \rangle S \qquad (20.18)$$

Через площадку S в единицу времени перено-сится импульс $K=N(mu_1-mu_2)$ (m – масса молекулы). Подстановка выражения (20.18) для N дает

$$K = \frac{1}{6} n \langle \upsilon \rangle Sm(u_1 - u_2) \qquad (20.19)$$

$$u_1 = u(x-\lambda) \quad и \quad u_2 = (x+\lambda)$$

Подстановка этих значений в (20.19) дает для потока импульса в направлении оси z выражение

$$K = \frac{1}{6} n\langle \upsilon \rangle Sm[u(x-\lambda) - u(x+\lambda)]S \Big| \qquad (20.20)$$

$$u(x-\lambda) - u(x+\lambda) = -\frac{du}{dx} 2\lambda$$

Приняв во внимание, что произведение nm равно плотности газа ρ, можно записать

$$K = -\left(\frac{1}{3}\langle \upsilon \rangle \lambda\rho\right)\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x} S \Big| \qquad (20.21)$$

Сравнение с формулой (20.2) дает выражение для коэффициента вязкости

$$\eta = \frac{1}{3}\lambda\langle \upsilon \rangle \rho = D\rho \qquad (20.22)$$

Уравнение (20.22) называют уравнением Ньютона, где D – коэффициент диффузии; ρ – плотность. Физический смысл η в том, что он численно равен импульсу, переносимому в единицу времени через единицу площади при градиенте скорости равном единице (**grad** $\perp$ ***S***).

Содержание

3. Теплопроводность газов

Рассмотрим газ, заключённый между двумя параллельными стенками, имеющих разную температуру ($T_а$ и $T_б$ (рис. 20.7)).

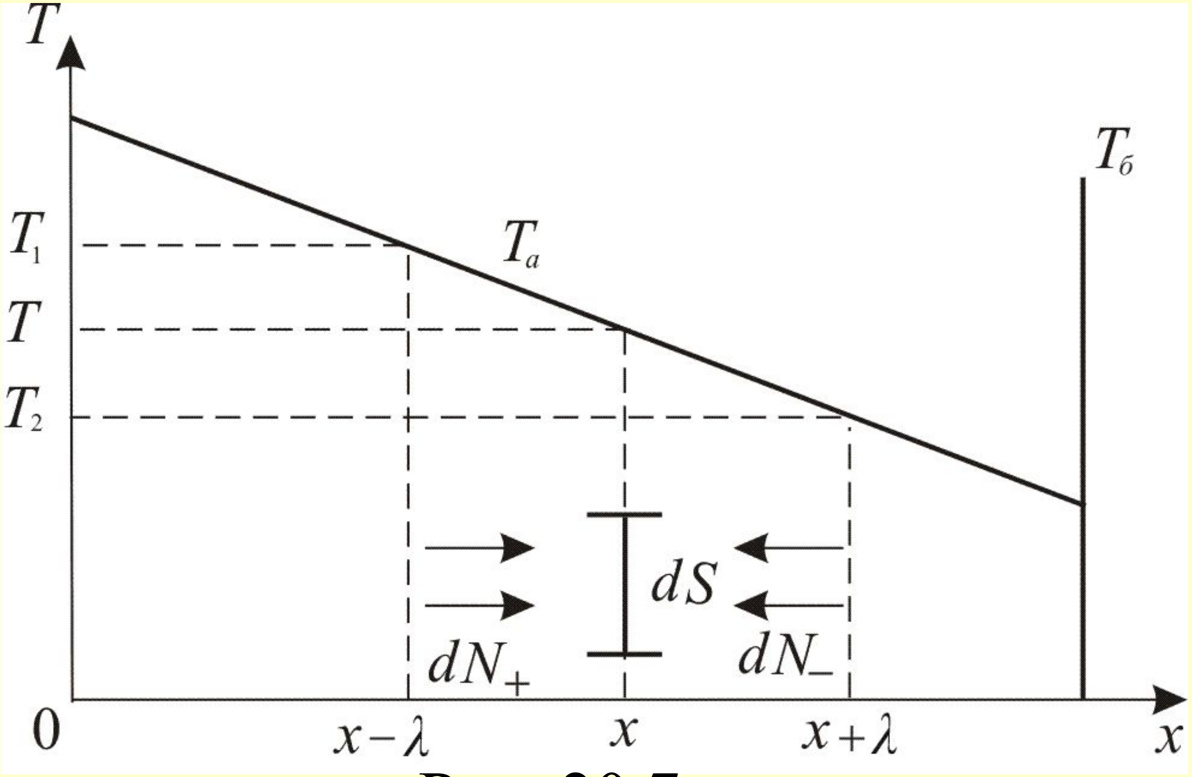

Рис. 20.7

Итак, у нас имеется градиент температуры $\left(\frac{dT}{dx} \neq 0\right)$ тогда через газ в направлении оси x будет идти поток тепла. Хаотично двигаясь, молекулы будут переходить из одного слоя газа в другой, перенося с собой энергию. Это движение молекул приводит к перемешиванию молекул, имеющих различную кинетическую энергию

$$W_{к.} = \frac{m_0 \vec{\mathbf{v}}^2_{кв}}{2} = \frac{i}{2}kT$$

При подсчёте потока тепла введём следующие упрощения:

1) $\langle v \rangle$=const (средне арифметическая скорость).

2) Примем, что концентрация молекул в соседних слоях тоже одинакова, (хотя на самом деле она различается. Это упрощение даёт ошибку ≈ 10 %).

Снова вернёмся к рисунку: через площадку S за единицу времени проходит молекул:

$$N = \frac{1}{6}\langle \upsilon \rangle nS \tag{20.23}$$

Средняя энергия этих молекул $W_к$ – соответст-вует значению энергии в том месте, где они испы-тывают последнее результирующее столкновение. Для одной молекулы газа:

$$W_{к_1} = \frac{i}{2}kT_1, \tag{20.24}$$

соответствующую температуре в том месте, где произошло ее последнее соударение с другой молекулой.

В соответствии со сказанным для потока тепла через площадку S в положительном направлении оси x получается выражение $Q = N(W_{k1} - W_{k2})$

где N – определяется формулой (20.23). Подстановка значений N, W_{k1}, W_{k2} дает

$$Q = \frac{1}{6} n \langle \upsilon \rangle S \left(\frac{i}{2} kT_1 - \frac{i}{2} kT_2 \right) = \frac{1}{6} n \langle \upsilon \rangle S \frac{i}{2} k (T_1 - T_2) \quad (20.25)$$

Разность $T_1 – T_2$ равна

$$T(x - \lambda) - T(x + \lambda) = -\frac{dT}{dx} 2\lambda \quad (20.26)$$

Здесь $\frac{dT}{dx}$ - производная от T по оси x в том месте, где расположена плоскость S. Тогда

$$Q = -\frac{1}{6} n \langle \upsilon \rangle S \frac{i}{2} k \frac{dT}{dx} 2\lambda = -\frac{1}{3} \langle \upsilon \rangle \lambda \left(\frac{i}{2} kn \right) \frac{dT}{dx} S \quad (20.27)$$

Сопоставление этой формулы с формулой (20.3) дает для коэффициента теплопроводности следующее выражение

$$\chi = \frac{1}{3}\lambda\langle \upsilon \rangle \left(\frac{i}{2}nk\right) \qquad (20.28)$$

Вспомним, что выражение $\frac{i}{2}R = \frac{i}{2}kN_A$ определяет теплоемкость при постоянном объеме C_v моля газа, т. е. количество газа, содержащего N_A молекул.

Аналогично выражение $ink/2$ представляет собой теплоемкость количества газа, содержащего n молекул, т.е. теплоемкость единицы объема газа. Эту теплоемкость можно получить, умножив удельную теплоемкость c_{v} (теплоемкость ед. массы) на массу ед. объема, т.е. на плотность газа ρ. Таким образом,

$$\frac{i}{2}nk = \rho c_V \qquad (20.29)$$

Тогда коэффициент теплопроводности

$$\chi = \frac{1}{3}\langle \upsilon \rangle \lambda \rho c_V \qquad (20.30)$$

$$Q = -\chi \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} S$$ - уравнение Фурье (20.31)

Содержание